

学校编码: 10384

分类号_____密级____

学号: B200325037

UDC _

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

锂二次电池聚合物电解质的制备、表征及其
相关界面性质研究

**Synthesis, Characterization and their Interfacial Properties
of Polymer Electrolytes for Secondary Lithium Batteries**

程 琥

指导教师姓名: 杨 勇 教授

专 业 名 称 : 物 理 化 学

论文提交日期:

论文答辩时间:

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 1 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密 (), 在 年解密后适用本授权书。

2、不保密 ()

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名:

日期: 年 月 日

导师签名:

日期: 年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

中文摘要	I
英文摘要	IV
第一章 绪论	1
1.1 锂二次电池简介	1
1.2 聚合物锂二次电池简介	2
1.3 聚合物电解质概述	4
1.3.1 聚合物电解质组成、分类及性能要求	4
1.3.2 聚合物电解质电导率的影响因素及提高途径	5
1.3.3 聚合物电解质的导电机理	12
1.4 锂电极/聚合物电解质界面性质研究	15
1.4.1 锂电极/聚合物电解质界面研究的特点	16
1.4.2 锂电极/聚合物电解质界面研究进展	16
1.4.3 锂电极/聚合物电解质界面的改善及调控	23
1.5 本论文的主要研究内容和意义	26
参考文献	27
第二章 实验和仪器方法	31
2.1 主要化学试剂	31
2.2 聚合物电解质的制备	32
2.2.1 离子液体的制备	32
2.2.2 聚合物电解质的制备	32
2.3 聚合物电解质的表征方法与技术	33
2.3.1 表面形貌表征	33
2.3.2 热学性能表征	33
2.3.3 电化学性能表征	34
2.3.3.1 离子电导率的测定	34
2.3.3.2 锂离子迁移数的测定	35
2.3.3.3 电化学稳定窗口的测定	37
2.3.4 傅立叶变换红外光谱	37
2.3.5 X 射线光电子能谱	38
2.4 其他仪器	39
2.4.1 核磁共振技术	39
2.4.2 真空溅射仪	39
参考文献	40

第三章 PEO 基聚合物电解质各组分相互作用的红外光谱研究	42
3.1 引言	42
3.2 聚合物电解质各组分的红外光谱测定及指认	43
3.3 PEO+Li TFSI 体系	44
3.4 PEO+Li SCN 体系	50
3.5 PEO+Li ClO ₄ 体系	56
3.6 本章小结	59
参考文献	60
第四章 离子液体聚合物电解质的制备及性能表征	61
4.1 引言	61
4.2 离子液体的制备与表征	63
4.3 离子液体聚合物电解质的电化学性能测试	66
4.3.1 离子液体对聚合物电解质电导率的影响	66
4.3.2 离子液体对聚合物电解质锂离子迁移数的影响	70
4.3.3 离子液体对聚合物电解质电化学稳定窗口的影响	73
4.3.4 离子液体对锂/聚合物电解质界面稳定性的影响	75
4.4 离子液体聚合物电解质的微观形貌	76
4.5 离子液体聚合物电解质的热学性能研究	77
4.6 本章小结	80
参考文献	81
第五章 Li / 聚合物电解质界面钝化膜的非现场谱学表征	82
5.1 引言	82
5.2 含 PC 聚合物电解质体系中钝化膜的非现场光谱研究	83
5.2.1 PEO-Li TFSI -PC 体系中钝化膜的非现场光谱研究	83
5.2.2 PEO-Li SCN-PC 体系中钝化膜的非现场光谱研究	94
5.3 含 BMPyTFSI 聚合物电解质体系中钝化膜的非现场光谱研究	96
5.4 本章小结	100
参考文献	100
第六章 Li / 聚合物电解质固/固界面的电化学现场显微红外光谱研究	102
6.1 引言	102
6.2 电化学现场显微红外光谱研究的准备工作	103
6.2.1 电化学现场红外光谱电解池的设计与组装	104
6.2.2 电化学现场红外光谱的实验技术	106
6.2.3 聚合物电解质体系中薄膜电极的电化学过程	107
6.3 Li / 聚合物电解质固/固界面的电化学现场显微红外光谱研究	118

6.3.1 O_2 和 H_2O 还原反应中的显微红外光谱	118
6.3.2 含 LiSCN 聚合物电解质的现场红外光谱	123
6.3.3 含 PC 聚合物电解质的现场红外光谱	126
6.4 本章小结	130
参考文献	131
第七章 论文总结与展望	133
攻读博士学位期间发表的文章	135
致 谢	137

Table of Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	IV
Chapter 1. Introduction	1
1.1 Brief introduction of rechargeable lithium batteries	1
1.2 Brief introduction of rechargeable lithium polymer batteries	2
1.3 Brief introduction of polymer electrolytes(PEs)	4
1.3.1 composition, classification and performance of PEs	4
1.3.2 Enhancement approaches to the conductivity of PEs	5
1.3.3 Ion-conducting mechanism of PEs	12
1.4 The study on the interface of Li/PE	15
1.4.1 Characteristic in the study on the interface of Li/PE	16
1.4.2 Progress in the study on the interface of Li/PE	16
1.4.3 Improvement and control of the interface of Li/PE	23
1.5 The significance and content of this dissertation	26
References	27
Chapter 2. Experimental and instrumentation	31
2.1 Reagents and materials	31
2.2 Preparation of PE	32
2.2.1 Synthesis of ionic liquids	32
2.2.2 Preparation of PE	32
2.3 Characterization of PEs	33
2.3.1 Morphological observation	33
2.3.2 Thermal analysis	33
2.3.3 Test of electrochemical performances of PEs	34
2.3.3.1 Ionic conductivity Measurements	34
2.3.3.2 Transference number measurements	35
2.3.3.3 Electrochemical stability window measurements	37
2.3.4 Fourier transport infrared(FTIR)	37
2.3.5 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)	38
2.4 Other instruments	39
2.4.1 Nuclear magnetic resonance(NMR)	39
2.4.2 Sputtering deposition	39
References	40

Chapter 3. FTIR Characterization of interaction in PEO-based

Polymer Electrolytes.	42
3.1 Introduction	42
3.2 Measurement and assignment of pure reagents in PEs	43
3.3 PEO+LiTFSI system	44
3.4 PEO+LiSCN system	50
3.5 PEO+LiClO ₄ system	56
3.6 Summary	59
References	60

Chapter 4. Synthesis and characterization of polymer

electrolytes with ionic liquids 61

4.1 Introduction	61
4.2 Synthesis and characterization of ionic liquids	63
4.3 Test of Electrochemical performance of PEs	66
4.3.1 Effects of ionic liquids on the ionic conductivity of PEs	66
4.3.2 Effects of ionic liquids on the Transference number of PEs	70
4.3.3 Effects of ionic liquids on the Electrochemical stability window of PEs	73
4.3.4 Effects of ionic liquids on the interfacial stability between Li and PEs	75
4.4 Morphological observation on polymer electrolytes with ionic liquids	76
4.5 Thermal analysis of polymer electrolytes with ionic liquids	77
4.6 Summary	80
References	81

Chapter 5. Ex situ spectroscopic characterization of the

passive layer formed on Li in polymer electrolytes 82

5.1 Introduction	82
5.2 Ex situ spectroscopic study of the passive layer in polymer electrolytes containing PC	83
5.2.1 Ex situ spectroscopic study of the passive layer in PEO-LiTFSI-PC system	83
5.2.2 Ex situ spectroscopic study of the passive layer in PEO-LiSCN-PC system	94

5.3 Ex situ spectroscopic study of the passive layer in polymer electrolyte containing BMPyTFSI	96
5.4 Summary	100
References	100
 Chapter 6. In situ micro-FTIR study of the solid-solid interface between lithium electrode and polymer electrolytes	 102
6.1 Introduction	102
6.2 Pretreatment for in situ micro-FTIR study	103
6.2.1 Design and assemble of spectroelectrochemical cell	104
6.2.2 Experimental technique of in situ micro-FTIR study	106
6.2.3 The electrochemistry of gold electrode in polymer electrolytes	107
6.3 In situ micro-FTIR study of the solid-solid interface between Li and PEs	118
6.3.1 In situ micro-FTIR study in the reduction process of O ₂ and H ₂ O	118
6.3.2 In situ micro-FTIR study in polymer electrolytes with LiSCN	123
6.3.3 In situ micro-FTIR study in polymer electrolytes with PC	126
6.4 Summary	130
References	131
 Chapter 7. Conclusions and prospects	 133
Patents, publication and manuscripts to be published	135
Acknowledgement	137

摘 要

聚合物锂二次电池由于具有高能量密度、可加工成任意形状以及较为安全可靠等优点而可望成为最有希望的新一代电源之一。PEO 基聚合物电解质因其可能替代传统锂离子电池中的液体电解质,成为全固态聚合物锂二次电池中的电解质材料而长期受到广泛关注。但是,在其实现商品化生产之前,尚有许多实际问题需要解决。首先,PEO 基聚合物电解质的室温电导率较低,不能满足实际需要,因此提高其室温电导率是当前应该解决的首要问题;其次,金属锂作为负极材料,它与聚合物电解质的界面相容性严重影响着电池的循环性能和安全性。

为此,本文主要针对上述问题进行了研究,并取得以下成果:

1. 通过 FTIR 光谱技术研究了 $P(EO)_n-LiX$ ($X=SCN^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, ClO_4^- , $n=4\sim 60$) 聚合物电解质中离子-离子、离子-聚合物基体之间的相互作用。结果表明,当锂盐加入到低介电常数的 PEO 中,锂盐自身存在着缔合作用,阴离子不同,缔合程度也有所不同。 $LiSCN$ 较其他两种锂盐具有更严重的缔合行为,当 $LiSCN$ 的加入量较大时,聚合物电解质中不仅存在大量的离子对,而且还会形成二聚体与三离子簇。此外,锂盐阴离子还会对 PEO 具有增塑作用,可以改变聚合物的晶相组成,增加无定形相含量。其中 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 中阴离子体积较大,增塑效果最好。

从离子传导的角度来看,缔合和增塑两种作用造成的效果是相反的。离子缔合必然减少体系的有效载流子数目,不利于离子传导;而增塑作用可以改变聚合物的晶相组成,增加无定形相含量,有利于离子传导。因此,在电导率-锂盐浓度曲线上电导率会有先增大后减小的变化趋势。对于 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiSCN$ 和 $LiClO_4$ 三种聚合物电解质体系,在锂盐浓度相同时, $LiN(SO_2CF_3)_2$ 以其较低的缔合行为和良好的增塑效果,从而具有最高的电导率性能;而对于增塑效果相似的 $LiSCN$ 和 $LiClO_4$,前者因其较为严重的缔合行为使电导率略低于后者。

2. 合成了 BMPyTFSI 和 BMImTFSI 两种离子液体,并将其引入 PEO 基聚合物电解质中制得新型离子液体复合聚合物电解质,通过交流阻抗、直流电位阶跃、线性电位扫描等电化学技术研究了添加离子液体前后对聚合物电解质的离子电导率、锂离子迁移数、电化学稳定窗口以及界面稳定性等性能的影响。结果发现,引入 BMPyTFSI 或 BMImTFSI 离子液体后,聚合物电解质的离子电导率明显增加,增加

幅度主要出现在低温区域, 其中咪唑体系的电导率稍微大于吡啶体系的电导率。当 BMImTFSI 的掺杂量为 $x=1.0$ 时, 其电导率在 40°C 下可以达到 10^{-4}S/cm 以上, 比未添加离子液体的聚合物电解质的电导率增加两个数量级。尽管离子液体的引入导致锂离子迁移数降低, 但是其锂离子电导率还是呈上升趋势。此外, 离子液体的加入, 大大降低了锂电极/聚合物电解质的界面电阻, 改善了界面稳定性, 同时拓宽了聚合物电解质的电化学稳定窗口。在两种离子液体掺入量均为 $x=1$ 时, 稳定窗口达到 $5.2\text{V}(\text{vs. Li}^+/\text{Li})$, 这一结果为 5V 高压电池的发展提供一种可能的应用体系。

DSC 和 FTIR 研究结果表明, 随着离子液体(BMImTFSI 或 BMPyTFSI)的加入量的提高, 聚合物的玻璃态转变温度与结晶度均逐渐降低。当 BMImTFSI 的掺杂量为 $x=1.0$ 时, 聚合物的玻璃态转变温度与结晶度分别下降到 -52.6°C 和 17.46% 。因此, 加入离子液体对聚合物电解质电导率的改善主要有两个影响因素: 一方面较高的介电常数促进锂盐的离解, 增加有效载流子数目; 另一方面起到增塑作用, 改变聚合物的晶相组成, 增加无定形相含量, 从而提高了聚合物电解质的离子电导率。

3. 通过 XPS、FTIR 技术并结合 Ar^+ 离子束溅射技术对含有 PC 或 BMPyTFSI 的聚合物电解质中形成在镍基体表面上的锂钝化膜的组成与结构进行了研究。结果表明, 在 PEO 基聚合物电解质体系中, PEO 相对而言比较稳定, 基本没有参与钝化反应, 钝化膜主要由聚合物电解质中的有机添加剂、锂盐阴离子以及少量杂质(O_2 和 H_2O)的还原产物组成。不同的有机添加剂对钝化膜的组成有很大的影响。若添加 PC, 则钝化膜主要含有 ROCO_2Li 和 Li_2CO_3 等物种; 若添加 BMPyTFSI 离子液体, 则与锂金属比较稳定, 钝化膜主要以 LiF 物种为主。其次, 锂盐不同, 形成的钝化膜组成也有所区别。对于 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiF 是钝化膜中的主要成分; 而 LiSCN 及 LiBr 对钝化膜成分基本没有影响。研究还发现, 在锂离子的沉积溶出过程中, 钝化膜的组成没有发生太大的变化, 这对于获得良好的电池充放电性能是非常重要的。

4. 设计并优化了一种电化学现场光谱电解池, 利用显微红外光谱技术对 $\text{Li}/$ 聚合物电解质固/固界面性质进行了研究。结果表明, 在 $0\text{-}3\text{V}$ 的首次循环伏安扫描中, 由于发生了 O_2 和 H_2O 的还原反应以及锂离子欠电位沉积-溶出过程, 红外光谱中各个吸收峰表现出强度先减弱后增强的趋势, 并且锂盐的变化幅度较聚合物基体更加明显。这主要由两种效应造成的, 一方面 O_2 和 H_2O 还原形成的钝化膜降低了红外反射率, 另一方面还原反应损耗了接近工作电极表面的锂离子, 导致阴离子向基体

电解质移动。从同步获得的显微图象中也可以清楚观察到由于 O_2 和 H_2O 的还原过程以及锂离子欠电位沉积-溶出过程所引起的界面形貌变化。

对于含有 PC 的聚合物电解质体系, 现场红外光谱表明, 经过锂离子的沉积-溶出过程, 电极表面化学物种主要是 PC 的还原产物 $ROCO_2Li$ 以及 Li_2CO_3 等。此外, 不同选择区域的红外光谱表明, 钝化膜主要形成在电极与电解质紧密接触的 CE 附近。

关键词: 聚氧化乙烯、聚合物电解质、离子液体、离子电导率、钝化膜、界面、现场显微红外反射光谱、聚合物锂二次电池

Abstract

The rechargeable lithium polymer batteries are considered as one of the best candidates for next generation power sources due to their high energy density, good cyclability, reliability and safety. PEO-based polymer electrolytes have received extensive attentions for their potential capability to be used as alternative candidate materials for the traditional liquid electrolytes in all solid-state rechargeable lithium polymer batteries. However, there are many problems that must be solved before these systems reach wide commercial utilization. Firstly, the battery performance is largely limited by the low ionic conductivity of PEO-based polymer electrolytes at room temperature. Therefore, it is important for PEO-based polymer electrolytes to enhance the ionic conductivity at room temperature. On the other hand, since lithium metal is used to be the anode material, the interface compatibility of polymer electrolyte with lithium metal severely affects the safety and cycle life of battery.

In this dissertation, many efforts have been invested in the study of the problems above, and the results as follows:

1. FTIR spectra of PEO-LiX ($X=\text{SCN}$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, ClO_4) polymer electrolytes have been obtained for EO/Li ratios from 60:1 to 4:1 in order to investigate the interactions of ion-ion and ion-polymer. When a lithium salt is dissolved in the PEO with low dielectric constant, the ion association is commonly present and the degree of ion association varies with the type of anion from lithium salt. The results show that the ion association in the PEO-LiSCN system is more serious and at high concentration of LiSCN contact ion pairs, triple ions and dimers are main ion species. Furthermore, the crystalline phase of PEO was progressively transformed into amorphous phase since the large-size anions from lithium salt can play a role of plasticizer. $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ with the largest size anion in this work possess the best plasticizing effect.

From the ion transport of view, the results induced by the ion association and plasticizing role are opposites. The ion association necessarily diminishes the number of effective charge carrier and then leads to low ionic conductivity, whereas plasticizing role

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库